

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-53017

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)3月7日

B 29 C 71/02

7180-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 樹脂成形体の製造方法

⑰ 特 願 昭61-197087

⑱ 出 願 昭61(1986)8月25日

⑲ 発 明 者 熊 谷 裕 昭 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

⑳ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 若 林 忠

明 細 書

1. 発明の名称

樹脂成形体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 樹脂中に導電性物質を混入してなる樹脂組成物を成形して得られる樹脂成形体に、前記樹脂のガラス転移点以上かつ融点もしくは熱変形温度以下の温度で該樹脂成形体を加熱処理すること及び／又は電圧を印加を行なうことにより所望の抵抗値を有する樹脂成形体を製造することを特徴とする樹脂成形体の製造方法。

(2) 前記導電性物質が導電性粒子及び／又は導電性繊維であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の樹脂成形体の製造方法。

(3) 前記導電性物質の混入量が前記樹脂84～80体積％に対して該導電性物質36～20体積％であることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項に記載の樹脂成形体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は樹脂成形体の製造方法に関する。より詳しくは、導電性物質を混入させた樹脂組成物の成形体であって、該成形体の抵抗値が所望の値に制御された樹脂成形体の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

従来より、導電性物質を絶縁性高分子樹脂などに混入させた各種の導電性樹脂組成物が知られている。このような樹脂組成物の抵抗値は、通常、例えば第5図に例示の如くに導電性物質の混入量によって変化し、しかも $10^3 \Omega \text{cm}$ および $10^{10} \Omega \text{cm}$ 付近を境にして急激に変化するのが普通である。

すなわち、抵抗値 $10^3 \Omega \text{cm}$ 未満のものについては、導電性物質の混入量による抵抗値変化は小さく、導電性物質の混入量を調整することにより抵抗値の制御された樹脂組成物を比較的容易に得ることができる。また、抵抗値が $10^{10} \Omega \text{cm}$ を越えるものについても抵抗値変化は比較的小さく、導電性物質の混入量の変化や界面活性剤の混合等によ

り抵抗値を比較的容易に制御することができるのである。

しかしながら、 $10^3 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の抵抗範囲のものについては、第5図に例示した如くに導電性物質の混入量のごく少量の変化によって数桁のオーダーで抵抗値が変化してしまうため、抵抗値の制御が極めて困難であった。このため従来は導電性物質に表面処理を施して抵抗値を高めたものを用いたり、無機半導体あるいは無機誘電体を混入する等により抵抗値の安定化をはかっていたが、得られる樹脂組成物が高価なものとなる欠点があった。しかも、このようにして作成した樹脂組成物であっても、該組成物作成時の混練状態、混練方法もしくは熱履歴等によって抵抗値が容易に変化してしまい、所望の抵抗値を有する樹脂組成物を再現性よく得るのは極めて困難であった。更にはこのような樹脂組成物を成形して得られる樹脂成形体にあつては、射出成形等の成形時の成形条件による抵抗値の変化も加わり、所望の抵抗値を有する樹脂成形体、特に抵抗値変化の大きい $10^3 \sim$

組成物を成形して得られる樹脂成形体に上記加熱処理及び／又は電圧印加を行なつて、該樹脂成形体に所望の抵抗値を付与するので、このような樹脂組成物を単に成形しただけの従来の樹脂成形体とは異なり、混練条件や成形条件などがもたらす抵抗値への影響が除去される。このため、所望の抵抗値を有する樹脂成形体を再現性よく得ることが可能であり、特に従来は制御の困難であった抵抗値変化の大きな $10^3 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の抵抗範囲のものについても、導電性物質に特殊処理を施す等の工夫を特に行なうことなく、該範囲内に制御された抵抗値を有する樹脂成形体を容易に得ることが可能である。

このような作用を奏し得る理由は必ずしも定かではないが、以下のような理由によるものと類推される。

一般に、導電性物質を含有する樹脂組成物にあつては、各導電性物質間の接触や電子のトンネルもしくはホッピング等による電気伝導を生じるが、このような樹脂組成物を成形して得られる樹

$10^{10} \Omega \text{cm}$ の抵抗範囲のものを得るのは更に困難であつた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は上記の諸点に鑑み成されたものであつて、所望の抵抗値を有する樹脂成形体を再現性よく、しかも安価かつ容易に製造することが可能な樹脂成形体の製造方法を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の上記目的は、以下の本発明によって達成される。

樹脂中に導電性物質を混入してなる樹脂組成物を成形して得られる樹脂成形体に、前記樹脂のガラス転移点以上かつ融点もしくは熱変形温度以下の温度で該樹脂成形体を加熱処理すること及び／又は電圧を印加を行なうことにより所望の抵抗値を有する樹脂成形体を製造することを特徴とする樹脂成形体の製造方法。

〔作用〕

本発明の方法では、導電性物質を含有する樹脂

成形体においては導電性物質が不均一に分散しているのが普通である。もちろん、このような不均一性は用いる樹脂や成形方法等によって異なるが、例えば熱可塑性樹脂を用い射出成形によって寸法精度のよい表面粗さの良好な樹脂成形体を得ようとするれば、成形体表層付近には導電性物質が少なく、内部に導電性物質が多いものとならざるを得ず、このような導電性物質の不均一性は樹脂成形体の抵抗値の増大をもたらしてしまう。特に抵抗値変化の大きい $10^3 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の抵抗範囲の樹脂成形体を得る場合には、このような不均一性による抵抗値の増大が著しい。

ところが、このような樹脂成形体に加熱処理及び／又は電圧印加を行なうと抵抗値を下げるのであり得るのである。すなわち、電圧印加された樹脂成形体では、該電圧印加による電場によって、樹脂成形体中に分散する導電性物質間の距離の短い部分から樹脂を構成する高分子の絶縁破壊が起り、電子の導通路が形成されて抵抗値が減少する。また、樹脂成形体を該樹脂成形体を構成す

る樹脂のガラス転移点以上かつ融点もしくは熱変形温度以下で加熱すると、樹脂を構成する高分子の熱運動によって成形加工時の歪が熱緩和され、導電性物質が凝集して抵抗値が減少するのである。もちろん、加熱処理と電圧印加を併用しても同様の効果が得られるものである。

このような抵抗値の減少は、用いる樹脂の種類や導電性物質の量あるいは印加電圧の大きさ、加熱温度等のによっても異なり、また可逆変化とすることも不可逆変化とすることも可能であるが、一般には高電圧印加で不可逆的变化となり、電圧除去後もほぼ一定の抵抗値を保持する。電圧印加時間としては5秒以上、好ましくは30秒以上が適当である。

こうして、樹脂成形体に電圧を加えるか、ガラス転移温度以上かつ融点もしくは熱変形温度以下の温度での加熱処理、あるいは両者を併用することによって、樹脂成形体を所望の抵抗値に制御することができるのである。

本発明においては、例えば熱可塑性樹脂、熱硬

化性樹脂、光硬化性樹脂などの絶縁性を有する各種の樹脂を用いることができ、該樹脂に混入させる導電性物質としては、金属、金属酸化物、炭素等の電気伝導体の粒子もしくは繊維あるいはこれらの混合物が挙げられる。導電性物質の混入量は所望する抵抗値によっても異なるが、 $10^3 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の範囲の抵抗値を有する樹脂成形体であれば、樹脂84～80体積%に対して導電性物質36～20体積%程度が適当である。

〔実施例〕

本発明を更に具体的に説明するため、以下に本発明の実施例を示す。

実施例 1

市販の PPS樹脂（ポリパラフェニレンスルフィド、ガラス転移点85℃、融点285℃）70体積%にビッチ系カーボンファイバー（平均繊維長0.7mm、平均繊維系18mm）23体積%とグラファイトパウダー（平均粒径200メッシュ、純度99%）7体積%をドライブレンドした後、押出機で押し出してペレット状の樹脂組成物を得た。

$10^6 \Omega \text{cm}$ の範囲で抵抗値が不可逆変化する樹脂成形体を得られた。この成形体の抵抗値は13Vにおいて約 $6 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ と実施例1のものより低くなり、電圧印加と加熱処理の併用により、いずれか一方の場合よりも抵抗値の低い樹脂成形体を得られた。

実施例 3

PPS樹脂を65体積%、カーボンファイバーを23体積%、グラファイトを12体積%とする以外は実施例1と同様にしてペレット状の樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を用い、射出成形により外径35mm、内径31mm、高さ7mmの円筒状の樹脂成形体を作成した。

この成形体の外径側および内径側にそれぞれ電極を設けて、順次直流電圧を印加したところ、第3図中に(a)で示す如く $10^3 \sim 10^6 \Omega \text{cm}$ の範囲で抵抗値が可逆変化する樹脂成形体を得られた。この成形体の抵抗値の経時変化を第4図に示すが、実施例1のものと同様に抵抗値の経時変化の殆どない安定したものであった。

この樹脂組成物を用い、射出成形により縦90mm×横90mm×厚さ2mmの板材状の樹脂成形体を作成した後、この成形体の厚さ方向に順次直流電圧を印加したところ、第1図中に(a)で示す如く $10^3 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の範囲で抵抗値が可逆変化する樹脂成形体を得られた。

この成形体は、図示の如くに例えば13Vの印加電圧においては約 $2 \times 10^9 \Omega \text{cm}$ の抵抗値を有し、1000V付近ではこれに比べて5桁も低い抵抗値を有するものであるが、印加電圧と抵抗値の関係は安定しており、第2図に示す如くに抵抗値の経時変化の殆どないものであった。

実施例 2

実施例1と同様にして板材状の樹脂成形体を作成した。

この樹脂成形体を電圧印加を行なうことなく280℃に加熱した後、室温まで冷却する加熱処理を行なった。その後、加熱処理を終了した樹脂成形体を実施例1と同様の方法で電圧印加を行なったところ、第1図中に(b)で示す如き $10^3 \sim$

実施例 4

実施例 3 と同様にして円筒状の樹脂成形体を作成した。この樹脂成形体を電圧印加を行なうことなく 260 ° に加熱した後、室温まで冷却する加熱処理を行なった。その後、加熱処理を行なった樹脂成形体を実施例 3 と同様の方法で電圧印加を行なったところ、第 3 図中に (b) で示す如く $10^3 \sim 10^5 \Omega \text{cm}$ の範囲で抵抗値が不可逆変化する樹脂成形体を得られた。この成形体も実施例 3 と同様に抵抗値の経時変化の殆どない安定したものであった。

応用例

実施例 1 ~ 4 にて作成した樹脂成形体の抵抗値が非直線変化をすることを利用して、これら成形体に電極を取り付けた電圧非直線性抵抗素子を作成したところ、良好な動作特性を有する抵抗素子を得ることができた。

〔発明の効果〕

以上に説明したように、本発明によれば、所望の抵抗値を有する樹脂成形体、特に従来は抵抗値

の制御が困難であった $10^3 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の範囲で所望の値に制御された樹脂成形体を容易に製造することができ、また樹脂成形体を電圧非直線性抵抗素子等としての応用することも可能となった。

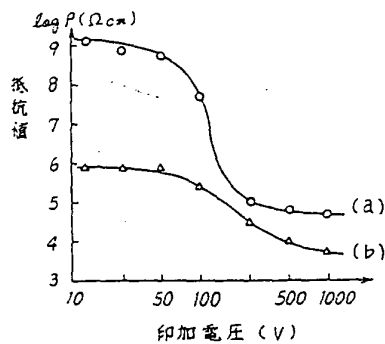
4. 図面の簡単な説明

第 1 図および第 3 図は、それぞれ本発明の方法を適用して得られる樹脂成形体の抵抗値変化を示す図、第 2 図および第 4 図はそれぞれ本発明の方法を適用して得られる樹脂成形体の抵抗値の経時変化を示す図、第 5 図は従来の樹脂組成物における導電性物質の混入量と抵抗値の関係を示す図である。

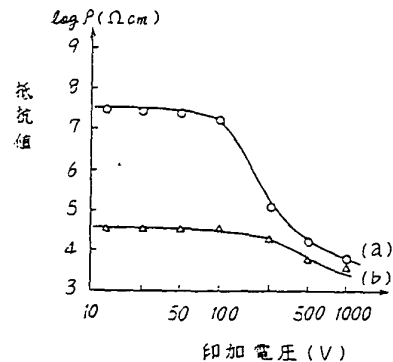
特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 若林 忠

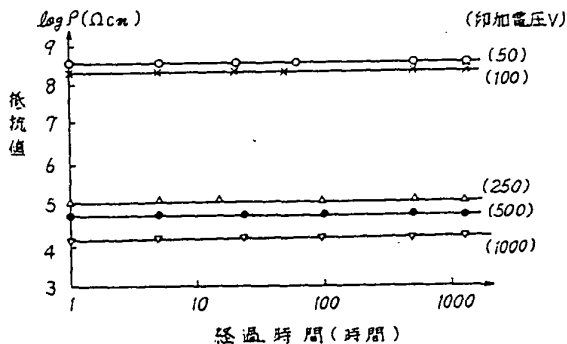
第 1 図



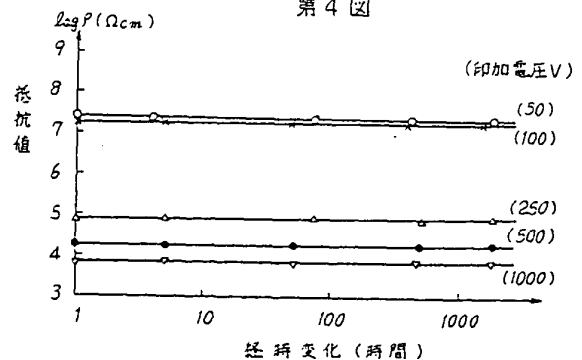
第 3 図



第 2 図



第 4 図



第5図

